# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-9472

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 9 K 15/34

6917-4H

C 1 1 B 5/00

2115-4H

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平3-183693

平成3年(1991)6月28日

(71)出願人 591160693

エスピー製薬株式会社

奈良県高市郡高取町清水谷108

(72)発明者 福井 昭三

滋賀県草津市若草2-7-1

(72)発明者 平山 晃久

滋賀県大津市滋賀里1-3-21

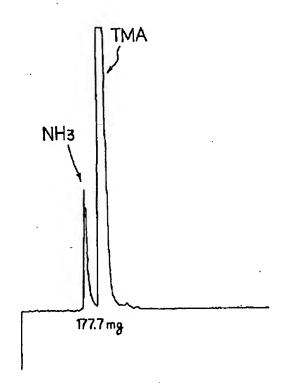
(74)代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

# (54) 【発明の名称】 抗酸化剤

### (57)【要約】

【目的】 食品、化粧品及び医薬品の分野で使用した場合、合成抗酸化剤のような副作用の不安がなく、かつ前配分野で使用するのに耐えうる抗酸化能をもち、比較的低コストで得られる抗酸化剤を提供すること。

【構成】 0.1重量%以上の柿の葉抽出物を含むこと特徴とするものであり、必要に応じ界面活性剤を添加して乳化するのが好ましく、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸の一種若しくは二種以上を添加すのがさらに好ましい。



#### 【特許請求の範囲】

0. 1 重量%以上の柿の葉抽出物を含む 【請求項1】 ことを特徴とする抗酸化剤。

【請求項2】 界面活性剤を添加したものであることを 特徴とする、請求項1に記載の抗酸化剤。

【請求項3】 クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸の一種若 しくは二種以上を添加したことを特徴とする、請求項1 又は2に記載の抗酸化剤。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、一般的には食品、化粧 品や医薬品の分野で使用される抗酸化剤に関するもので あり、さらに具体的には、植物からの抽出物を主成分と した抗酸化剤に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】抗酸化剤としては、例えばBHTのよう に、抗酸化活性物質を化学反応により誘導体に変換した ものが多く使用されており、また、茶の葉抽出物を主成 分とする抗酸化剤は一部で提案されているが、柿の葉の 抽出物を主成分とする抗酸化剤はこれまで全く考慮され 20 ていなかった。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】一般に多く使用されて いる化学合成による抗酸化剤は、強力な抗酸化作用があ るが、人工的に合成された物質の人体への蓄積による副 作用の不安から、特に食品、医薬品及び化粧品の分野に おいては、このような不安のない自然物からの抽出物を 主成分とする抗酸化剤が望まれている。他方、茶の葉抽 出物を用いた抗酸化剤は相当高価であるため、前述のよ うな分野では一部で使用されているに過ぎない。本発明 30 の目的は、前述のような副作用への不安がなく、しかも 比較的低コストで提供できる抗酸化剤を提供することに ある。

#### [0004]

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、 上記の課題について鋭意研究するため、入手が比較的容 易な種々の植物の抽出物の抗酸化試験を繰り返した過程 において、植物からの抽出物のうち柿の葉抽出物の抗酸 化特性が最も優れており、しかも比較的低コストで提供 できるこをと見出して本発明を完成させたものである。 本発明によれば、0.1重量%以上の柿の葉抽出物を含 むことを特徴とする抗酸化剤が提供される。

【0005】本発明に係る抗酸化剤の主成分である柿の 葉抽出物は、使用する分野において問題がない限り従来 の公知の方法による抽出物、例えばメタノール、エタノ ル、アセトンのような水溶性の有機溶媒、水あるいは これらの混合溶液によって抽出したものを使用すること

【0006】本発明に係る抗酸化剤は、好ましくは使用

は親水性の乳化物に調製することによって、安定で抗酸 化力が持続する抗酸化剤とすることができる。

【0007】乳化した親油性の抗酸化剤とするには、例 えば市販の各種グリセリン脂肪酸エステル、プロピレン グリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステ ル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エス テル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオ キシエチレンソルピット脂肪酸エステル、ポリオキシエ チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニル 10 エーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエ チレン硬化ヒマシ油、レシチンなどの界面活性剤の一種 又は二種以上を適量加える。

【0008】前述のように乳化した親油性抗酸化剤に対 し、親水性乳化剤を加えれば乳化した親水性抗酸化剤が 得られる。親水性乳化剤としては、例えば各種カルボン 酸塩、各種スルホン酸塩、各種硫酸エステル塩、リン酸、 エステル塩などのアニオン系乳化剤、例えば各種エーテ ル型活性剤、各種エステル型活性剤、各種のエーテルエ ステル型活性剤を使用することができる。

【0009】前述のような抗酸化剤には、クエン酸、リ ンゴ酸又は酒石酸の一種若しくは二種以上を添加するこ とによって、より安定で抗酸化力の高い抗酸化剤とする ことができる。

#### [0010]

【実施例】以下の実施例により、本発明に係る抗酸化剤 を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに 限定されるものではない。

# 【0011】実施例-1

乾燥した柿の葉を室温下、メタノールで抽出し、40℃で 減圧下濃縮して柿の葉抽出物を得、次いでホモジナイザ ーのガラス容器中で柿の葉抽出物3gとクエン酸3gを 蒸留水3mlに懸濁させ、80℃の水浴中で溶解した。こ れにヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル (N IKKOL社製HEXAGLYN PR-15, HL B. 3) 9gおよび大豆油12gを加え、毎分9000回転 で2分間攪拌して乳化を行い、10重量%の柿の葉抽出 物を含む親油性の抗酸化剤30gを得た。

【0012】不飽和脂肪酸の加熱酸化に伴って上昇する 過酸化物を指標として、次の要領により前記実施例の抗 酸化剤添加による酸化防止効果を調べたところ、表1の とおりであった。

### 試料の調製

比較例1:市販特級の試薬を減圧蒸留した過酸化物価2 5のリノール酸メチルのみのもの。

比較例2: 0.5重量%の天然ビタミンEを含む同様 なリノール酸メチル。

比較例3: 0.5重量%のBHTを含む同様なリノー ル酸メチル。

試料 a : 前記抗酸化剤 300 mg に同様なリノール酸 する対象に応じ、各種の界面活性剤を添加し、親油性又 50 メチルを混合して6gに調製したもの(柿の葉抽出物の

含有率 0.5 重量%)。 過酸化物価の測定

前記3種の試料をホットプレート上に置き、1g当たり 50ml/minの割合で通気しながら80℃で加熱し、一\* 定時間経過毎に試料1gを採取して過酸化物価 (POV) を測定した。

[0013]

【表1】

試料	過酸化物価 (meq/kg)					
BLFT	O h経過	2 h 経過	4 h 経過	6 h 経過	8 h 経過	
比較例1	25. 0	557. 9	1022. 9	1280. 8	1099. 7	
比較例2	26. 5	159. 3	518.7	934. 6	1197.6	
比較例3	25. 7	28. 2	65. 4	92. 0	156. 0	
試料a	25. 7	61.8	448. 3	871.6	1114.8	

【0014】表1で示すように、前配実施例の抗酸化剤を添加した試料 a は、BHTを添加した比較例3には及ばないが、天然ピタミンEを添加した比較例2と比べるとかなりの抗酸化効果が認められた。

【0015】 実施例-2

乾燥した柿の葉を局法の定める流エキスの製法に準じて抽出し、これを蒸発濃縮した柿の葉抽出物10g、クエン酸10gを50%グリセリン水溶液に溶かして100mlとし、これをさらに蒸留水で10倍に希釈して、1重量%の柿の葉流エキスを含む水溶性の抗酸化剤を得た。【0016】実施例-3

実施例-2の抗酸化剤を、さらに水で10倍に希釈し、 0.1重量%の柿の葉流エキスを含む抗酸化剤を得た。 【0017】実施例-4 実施例-2と同様な要領で抽出した柿の葉抽出物5gに水5mlを加え、これにヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル15g、デカグリセリンモノオレイン酸15g、グリセリン60g及びクエン酸10gを混合して機対し、さらに水で5倍に希釈して、柿の葉流エキス1 重量%を含む親水性の抗酸化剤を得た。

【0018】落花生油1gずつそれぞれパイアル瓶にとり、柿の葉エキス無添加の試料と、前記実施例-2ないし実施例-4の抗酸化剤をそれぞれ1mlを添加した試料30とを用意し、60℃においてキセノンランプを6時間照射して過酸化物価を測定したところ、表2のとおりであった。

[0019]

【表2】

試料	過酸化物価 meq/kg			
	調製直後	6 時間照射後		
エキス無添加	3. 96	127.5		
実施例-2	0. 52	0. 92		
実施例-3	0. 52	9. 05		
実施例-4	1.02	1. 02		

【0020】表2のように、実施例-2ないし実施例-4の抗酸化剤を添加した試料では、過酸化物価の上昇がほぼ阻止された。

# 【0021】 実施例-5

実施例-1と同様な要領で乾燥した柿の葉から抽出した 柿の葉抽出物10g、クエン酸10gを50%グリセリ ン水溶液中に混合攪拌し、これを蒸留水で倍に希釈し、 柿の葉抽出物を5重量%含む水溶性の抗酸化剤を得た。 \* \*【0022】魚肉の腐敗にともなって生成するトリメチルアミン及びアンモニアを指標として、以下の要領により実施例5の抗酸化剤による防腐効果を試験した。

#### 試験方法

新鮮なアジを細切し、その2gを内容15mlのパイアル 瓶に取り、次の表3のように試料を調製した。

[0023]

【表3】

試料	魚肉	pH7. 4級衝液	5 %柿の葉抽出物
1	2 (g)	10 (ml)	0 (ml)
2	2	9	1 (25mg/g)
3	2	8	2 (50mg/g)
4	2	7	. 3 (75mg/g)

【0024】前記試料調製後各パイアル版を直ちにシリコンゴムのスクリュウキャップで密栓し、室温で30分放置後、ガスタイトシリンジを用い、ヘッドスペースのガスを採取し、ガスクロマトグラフ法により腐敗によっ※

※て生成するトリメチルアミン及びアンモニアを測定した。以後これを平均30℃の室内に放置し、24時間後、42時間後、48時間後に同様操作してトリメチルアミン及びアンモニアの変動を試験した。

ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフ

hnu-331

検出器

PID(光イオン化型)

カラム カラム、検出器温度 SPD-5 キャピラリーカラム 40度

キャリヤー

ヘリウム

注入方法

スプリットレス

【0025】図1はガスクロマトグラムの一例を示すものであり、PIDとキャピラリーカラムの組み合わせにより、通常のガスクロマトグラフィーでは分離検出不可能な、トリメチルアミンとアンモニアの同時定量が出来 40た。試験結果は表4に示されており、前記実施例の抗酸化剤を添加した試料では、柿の葉抽出物の含有量に応じ、魚肉の揮発性腐敗アミンの及びアンモニアの生成に対し明らかな阻止効果を示しており、特に50ml以上添加した試料においてその効果が顕著であった。この試験

は、30℃平均の環境で行ったものであるが、冷蔵する という通常の生活環境下では、さらに一層長時間の生成 阻止効果が期待できると思われる。実施例-5の抗酸化 の 剤のみでなく、他の実施例の抗酸化剤についても同様な 試験を行ったが、柿の葉抽出物の添加量に応じてほぼ同 様な結果を得た。

[0026]

【表4】

少 単位 mg/2g 魚肉

試料	3 0 分後		2.4 時間後		4 2 時間後		4.8時間後	
风行	TMZ	NΗ₃	ТМА	NH3	ТМА	NH:	тма	NH s
1	0	0	1 3	0	5 3	178	1 1 3	3 1 3
2	. 0	. 0	9	0	4 3	5 3	5 4	204
3	0	0	0	0	8	0	1 3	0
4	0	0	0	0	6	0	8	0

【0027】柿の葉から局法の定めに準じて流エキス剤 (生薬の浸出液であって、通例その1ml中に生薬1gの 可溶性成分を含むように製した液剤。) (試供品名:フ 20 レッシャーK)を調製し、財団法人日本食品分析センタ ーに依頼して、細菌に対する最小発育阻止濃度を測定し たところ、以下のような内容の報告を受けた。

【0028】 (試験概要) 試供品を任意濃度に添加した 寒天平板培地に接種用菌液を塗抹し培養後、発育が阻止 される最低濃度をもって最小発育阻止濃度とした。

# (使用菌株)

- 1. Alcaligenes faecalis IAM 1015
- 2. Bacillus cereus IFO 13494

(セレウス菌)

3. Bacillus subtilis IFO 3134

(枯草菌)

4. Escherichea coli IFO 12734

(大腸菌)

- 5. Morganella morganii IFO 3168
- 6. Serratia marcescens IFO 12648

(霊菌)

7. Staphylococcus aureus IFO 12732 (黄色プドウ球

# 菌)

8. Pseudomonas aeruginosa IFO 13275 (緑腹菌) (増菌用培地)

菌株1.2.3.4.5.6.7 : Mueller Hinton Broth (Difco)

菌株8: 0.4%KNO₃ 加Mueller Hinton Broth (Difco)

(菌液希釈液) Mueller Hinton Broth(Difco)

(感受性測定用培地) Mueller Hinton Medium(Difco)

(感受性測定用平板の調製)滅菌精製水にて試供品の2倍希釈系列溶液を調製した。50℃に保った感受性測定用培地に各希釈液をそれぞれ1/9量加えて充分に混合後、シャーレに分注、固化させて感受性測定用培地平板とした。なお、対照として、試供品無添加の平板も調製30した。

(試験結果) 表5に示すとおりである。

[0029]

【表5】

			 _
1	0/	`	

試験菌	最小発育阻止濃度(%)
Alcaligenes faecalis	0.625
Bacillus cereus	2. 5
Bacillus subtills	5
Escherichea coli	5
Morganella morganii	5
Serratia marcescens	10 .
Staphylococcus aureus	5
Pseudomonas aeruginosa	5

# [0030]

【発明の効果】本発明に係る抗酸化剤は、市販のBHT 20 などの合成抗酸化剤に比べて副作用などの不安がなく、 食品、化粧品及び医薬品の分野に使用して相当な抗酸化 効果を奏するものであり、比較的低コストで提供できる

ものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例-5におけるガスクロマトグラムの一例 を示す線図である。

【図1】

